

JAPANESE

[JP, 07-182650, A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION  
TECHNICAL PROBLEM MEANS OPERATION EXAMPLE Correction and a correction

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 CLAIMS
 

---

[Claim(s)]

[Claim 1] On one field of a nonmagnetic base material, it has a two-layer coat at least, and the best layer of a coat is 0.2-0.5 micrometers. It is a magnetic layer with thickness  $t$  and, for the magnetic layer of this best layer, a mean particle diameter is 0.1-0.3 micrometers. aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> containing an inorganic substance Magnetic-recording medium which is a magnetic layer containing grain.

[Claim 2] Thickness  $t$  and aforementioned aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> of the aforementioned best layer magnetic layer Magnetic-recording medium of the claim 1 whose mean-particle-diameter  $d$  of grain is  $t/d=1-4$ .

[Claim 3] aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> containing the aforementioned inorganic substance Magnetic-recording medium of the claims 1 or 2 whose contents of grain are 0.4 - 16wt% of the aforementioned best layer.

[Claim 4] Aforementioned aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> One magnetic-recording medium of the claims 1-3 whose inorganic substances contained to grain are one or more sorts in Si, Fe, Ti, W, Mg, and Mn.

[Claim 5] the time of the aforementioned inorganic substance converting into SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, and MgO and MnO, respectively -- a grand total -- aforementioned aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 0.05 - 5.0wt% of grain -- magnetic-recording medium of the claim 4 to contain

[Claim 6] Aforementioned aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> One magnetic-recording medium of the claims 1-5 which grain calcinates the mixture of an aluminium compound and an inorganic compound, and is obtained, and the aforementioned inorganic substance contains inside grain.

[Claim 7] One magnetic-recording medium of the claims 1-6 in which the aforementioned coat was formed by the wet-on-wet application method.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the magnetic-recording medium which has a coat more than two-layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] in order to prevent trauma of the magnetic layer by the slide contact to the magnetic head by magnetic-recording mediums, such as an audio, a video, a floppy disk, and a tape for computers, -- aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiC, alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZnO<sub>2</sub> etc. -- generally adding nonmagnetic inorganic material powder is performed however -- if the modality of charge grain of non-equipments to add, grain size, and an addition are not chosen pertinently -- damaging the magnetic head or increasing the amount of wear of the magnetic head \*\*\*\* -- the electromagnetism of a magnetic-recording medium -- the transfer characteristic is degraded

[0003] For this reason, the above nonmagnetic inorganic material powder of a high degree of hardness is chosen, and it is independent, or this is combined, it adds, and the magnetic layer is reinforced. However, in connection with the enhancement in the demand performance of magnetic-recording mediums, such as videotape and a tape for digital devices, smoothing of the front face of a magnetic-recording medium progressed by adoption of particle magnetism powder, adoption of a high dispersibility binder, etc. in recent years, and the inclination that the endurance of a magnetic layer, a frictional stability, head adherability, etc. deteriorate is becoming strong. For this reason, the endurance of a paint film is strengthened much more and to raise the head cleaning effect is desired.

[0004] if the nonmagnetic inorganic material powder generally used conventionally is used for such a highly efficient magnetic-recording medium -- electromagnetism -- since the transfer characteristic gets worse, or a damage occurs in a magnetic layer to a durable run since the reinforcement effect is inadequate, or the head cleaning effects run short, head adhesion increases and the problem of an output declining arises

[0005] Making abrasion resistance improve is indicated, without the dispersibility of the nonmagnetic powder in the inside of a magnetic layer improving, and degrading the smooth nature of a magnetic layer by using for JP, 4-59690, B the nonmagnetic powder which covered the grain front face with the aliphatic compound. However, since the demand performance to a magnetic-recording medium is improving, it cannot be said that it is enough in respect of endurance, the cleaning effect of the magnetic head, etc.

[0006] For this reason, these people are alpha-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which contained the inorganic substance in JP, 4-248119, A. The magnetic-recording medium which the magnetic layer was made to distribute is proposed. alpha-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which

contained the inorganic substance according to this proposal It can consider as the magnetic-recording medium whose still life the head cleaning effect improved as compared with old nonmagnetic inorganic material powder, had little head adhesion, whose endurance of a magnetic layer improved further, and improved by using. In this case, at the example of this official report, it is 3 micrometers. The tape which has the magnetic layer of a monolayer is used.

[0007] However, this medium is still also insufficient in respect of the head blinding or the still life. If it is going to record and play only the so-called virgin tape which is not run after a manufacture, and the tapes with few usage counts with the head used especially, the head cleaning effect is inadequate, a head blinding arises with the number of virgin tapes of about 12 or less volumes, and it has been a big problem on actual use.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is having the outstanding head cleaning effect and a head blinding's decreasing, there being little occurrence of a blinding and it having the outstanding endurance, even if it carries out record regeneration with the head worn out in the status with few un-running and usage counts, and offering the good magnetic-recording medium of a still life.

[0009]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (7).

(1) On one field of a nonmagnetic base material, it has a two-layer coat at least, and the best layer of a coat is 0.2-0.5 micrometers. It is a magnetic layer with thickness and, for the magnetic layer of this best layer, a mean particle diameter is 0.1-0.3 micrometers. aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> containing an inorganic substance Magnetic-recording medium which is a magnetic layer containing grain.

(2) Thickness  $t$  and aforementioned aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> of the aforementioned best layer magnetic layer Magnetic-recording medium of the above (1) whose mean-particle-diameter  $d$  of grain is  $t/d=1-4$ .

(3) aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> containing the aforementioned inorganic substance The above (1) or (2) magnetic-recording mediums whose content of grain is 0.4 - 16wt% of the aforementioned best layer.

(4) aforementioned aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> grain -- containing -- having -- an inorganic substance -- Si -- Fe -- Ti -- W -- Mg -- and -- Mn -- inside -- one -- a sort -- more than -- it is -- the above -- ( -- one -- ) - ( -- three -- ) -- either -- magnetic recording -- a medium .

(5) the time of the aforementioned inorganic substance converting into SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, and MgO and MnO, respectively -- a grand total -- aforementioned aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 0.05 - 5.0wt% of grain -- magnetic-recording medium of the above (4) to contain

(6) Aforementioned aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> One magnetic-recording medium of above-mentioned (1) - (5) which grain calcinates the mixture of an aluminium compound and an inorganic compound, and is obtained, and the aforementioned inorganic substance contains inside grain.

(7) One magnetic-recording medium of above-mentioned (1) - (6) in which the aforementioned coat was formed by the wet-on-wet application method.

[0010]

[Function] a coat two-layer [ at least ] to one field top of a nonmagnetic base material in the magnetic-recording medium of this invention -- having -- the best layer of a coat -- a magnetic layer -- it is -- the thickness -- 0.2-0.5 micrometers it is -- this best layer -- a mean particle diameter -- 0.1-0.3 micrometers aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> containing an inorganic substance Grain is included.

[0011] By making a magnetic-recording medium front face contain an abrasives, by

operation of the abrasives projected from the front face, the front face of the magnetic head is ground at the time of the slide contact to the magnetic head, a head blinding can be prevented or endurance of the magnetic layer to a slide contact can be raised.

[0012] aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing the inorganic substance used by this invention For grain, it is calcinating simultaneously with an inorganic substance and an inorganic substance is aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is in the status that it dissolved and the edge serves as the acute angle configuration as compared with the abrasives generally used further so far. for this reason, the head cleaning effect of it having been markedly alike and having excelled the abrasives used so far continues, and is acquired, further, the endurance of the magnetic layer using this abrasives over the slide contact to the magnetic head improves remarkably, and its still life improves

[0013] Usually, in addition to the head cleaning effect or the effect which raises the endurance of the magnetic layer to a slide contact, such nonmagnetic inorganic powder is added in order to reinforce the intensity of a coat. Generally, the effect that the amount which projects from a coat front face decreases, and the coat thickness contained to the mean particle diameter of nonmagnetic inorganic powder raises the head cleaning effect and a still life although there are many amounts in which nonmagnetic inorganic powder is buried into a coat and the reinforcement effect of a paint film intensity is acquired when thick enough is hard to be acquired.

[0014] For the magnetic-recording medium of this invention, it differs and it is 0.2-0.5 micrometers which is depended on aforementioned JP, 4-248119, A about the thickness of the best layer magnetic layer. It carries out. Furthermore, for the abrasives used for this best layer magnetic layer, a mean particle diameter is 0.1-0.3 micrometers. It is inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which contains the inorganic substance which projects from the front face of the best layer magnetic layer by the relation between this magnetic layer thickness and the mean particle diameter of an abrasives even if content is the same The amount of grain increases. for this reason, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing the inorganic substance used by this invention Grain is markedly alike, the outstanding head cleaning effect is much more notably discovered, and a special effect is acquired to the blinding of the magnetic head worn out by the medium especially with few un-running and usage counts. Such an effect is especially discovered notably, only when the thickness of the coat of the best layer and the mean particle diameter of an abrasives to contain are in the domain of this invention.

[0015]

[Elements of the Invention] Hereafter, the concrete configuration of this invention is explained in detail.

[0016] For the magnetic-recording medium of this invention, it has a two-layer coat at least on one field of a nonmagnetic base material, and the best layer of this coat is 0.2-0.5 micrometers. It is a magnetic layer with the following thickness, and a mean particle diameter is 0.1-0.3 micrometers to this best layer further. aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing an inorganic substance Grain (it is indicated as inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> below) is included. The lower layer except the magnetic layer of the best layer is a magnetic layer or a non-magnetic layer among coats. The magnetic layer or non-magnetic layer of a lower layer has a configuration more than one layer or two-layer. When preparing a non-magnetic layer even if it consists of a magnetic layer and a non-magnetic layer, or although all the coats of a lower layer may be non-magnetic layers even if it is a magnetic layer, they usually use only the lowest layer as a non-magnetic layer. In addition, in addition to such a coat configuration, the magnetic-recording

medium of this invention is the purpose which raises the adhesive property with a nonmagnetic base material, a lower layer magnetic layer, or a non-magnetic layer, and an under coat may be prepared or it may prepare a back-coat layer on the field of another side of the nonmagnetic base material which applied the magnetic layer if needed.

[0017] inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> used for the best layer magnetic layer mean particle diameter \*\*\*\*\* — usually — 0.1–0.3 micrometers desirable — 0.20–0.30 micrometers it is . The head cleaning effect of having projected on the front face of the best layer magnetic layer, and having excelled in considering as such a mean particle diameter, and the effect of raising a still life are acquired. A mean particle diameter is 0.1 micrometers. If it becomes the following, the reinforcement effect of a magnetic layer will fall, the grade of the vegetation to a magnetic layer front face will also become low, the head cleaning effect will fall in criticality, and practical use will not be borne in respect of the blinding when using a wear head and a virgin tape especially. Moreover, a still life will also deteriorate in criticality. moreover, 0.3 micrometers if it surpasses — the front-face nature of the best layer magnetic layer — getting worse — electromagnetism — the transfer characteristic will fall A mean particle diameter is usually measured by the transmission electron microscope.

[0018] Furthermore, thickness  $t$  and inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the best layer magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention It is desirable that mean-particle-diameter  $d$  is  $t/d=1-4$ , and it is  $t/d=1.2-3.8$  more preferably. the head cleaning effect of the magnetic-recording medium of this invention having been markedly alike, and having excelled in making  $t/d$  into this domain is acquired notably, and a still life improves remarkably further since the front-face nature of the best layer will become easy to get worse if  $t/d$  is too small — electromagnetism — if there is an inclination that the transfer characteristic falls and it is too large on the other hand — inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the best layer magnetic layer front face since the grade of vegetation becomes low — the head cleaning effect — falling — being easy — a still life also becomes easy to deteriorate

[0019] inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the content in the inside of the best layer magnetic layer — desirable — 0.4 – 16wt% — it is 3 – 12wt% more preferably If there are too few contents, since the reinforcement effect of a magnetic layer will become that it is sufficiently hard to be obtained and the grade of the vegetation to a magnetic layer front face will also become low, the head cleaning effect becomes is hard to be acquired, and a still life also deteriorates. if many [ too ] — the front-face nature of the best layer magnetic layer — getting worse — easy — electromagnetism — there is an inclination that the transfer characteristic falls

[0020] Inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> It is the oxide which contains elements, such as Si, Fe, Ti, W, Mg, and Mn, preferably as an inorganic substance to contain. In addition, especially desirable elements are Si, Fe, and Ti among these as an inorganic substance.

[0021] inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the time of converting an inorganic substance into SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, and MgO and MnO as a content of the inorganic substance to contain, respectively — a grand total — desirable — 0.05 – 5.0wt% — it is 0.08 – 2.0wt% more preferably The abrasives with the head cleaning effect of having excelled in making it containing by the technique of being such a content, for example, mentioning such an inorganic substance later much more, or the effect which raises a still life is obtained. inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> since dispersibility will fall although the ground is not clear, if there are too many contents of an inner inorganic

substance — electromagnetism — it becomes easy for the transfer characteristic to fall. On the other hand, if too few, the head cleaning effect etc. will fall and it will become easy for effects, such as a still life and a blinding, to fall.

[0022] An inorganic substance is inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Although it may be unevenly distributed in the grain front face, existing homogeneously in grain is desirable. In addition, an inorganic substance is aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the status of an oxide. It is dissolving or is aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In a crystal, a distributed precipitation is carried out and it exists.

[0023] Inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Although the manufacture technique may be how, the mixture of an aluminium compound and an inorganic compound is calcinated and manufactured preferably. For example, the method of obtaining an aluminium compound by the technique of making it separating as a carbonate by the neutralization process, the recrystallizing method, the ammonium hydrogencarbonate, etc. after mixing the component used as the oxide after baking in the solution containing aluminium compounds, such as an aluminum halogenide, an aluminum sulfate, and an aluminium nitrate, uniformly etc., and calcinating this. Or after mixing the component used as the oxide after baking in the solution containing organoaluminium compounds, such as alkylaluminum, such as aluminum alkoxide, such as an aluminum \*\*\*\*\* side, aluminium ethoxyide, an aluminum iso \*\*\*\*\* side, and aluminum butoxide, a trimethylaluminum, and a triethylaluminum, an aluminum carboxylate, and an aluminum dicarboxylic-acid salt, uniformly and obtaining an aluminium compound in it by hydrolysis, the method of calcinating this etc. is in it. In addition, the desirable hydroxide of an inorganic substance element which carried out [ aforementioned ] the instantiation of the inorganic substance which turns into an oxide by baking, for example, a sulfate, an ammonium salt, a halogenide, etc. are mentioned. Moreover, what is necessary is for baking conditions to be about 1000-1400 degrees C in temperature, and just to make them into about 1 - 4 hours.

[0024] In addition, inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> manufactured in this way It changes and is aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A front face For example, the inorganic-coating type abrasives which processed using the aforementioned inorganic substance and was covered with the aforementioned inorganic substance, Usual aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which does not perform such processing Even if it used, when the ferromagnetic powder made detailed much more and the binder of high dispersibility are used in connection with high-density-izing and short-wavelength-izing of a record signal, the enhancement effect of an improvement or still life of a blinding is not acquired.

[0025] There is especially no limit in the ferromagnetic powder used for the best layer magnetic layer, for example, various oxide magnetism powder, such as a ferromagnetic metal powder, cobalt covering ferromagnetism iron oxide powder, a ferromagnetic chromium-dioxide impalpable powder, and a barium ferrite, etc. is mentioned.

[0026] although they will not be limited if the configurations of ferromagnetic powder are configurations usually used, such as the shape of a needle and spindle, a grain, and tabular, — configurations, such as a grain and tabular, — for example, it is the shape of needlelike or spindle desirable from that the effect of magnetic field orientation processing can expect more highly, the intensity of the longitudinal direction of the magnetic layer [ itself ] increasing, etc. needlelike, if it is the spindle-like

[0027] The mean major axis of ferromagnetic powder is 0.05-0.6 micrometers. Although the thing of the mean axial ratios 2-20 is desirable, it is the mean major axis of 0.08-0.4 micrometers still preferably. It is the thing of the mean axial ratios 4-15. If a mean major axis is too large, the bulk noise of a tape

will become large, and on the other hand, if too small, it will be easy to start flocculation of magnetic powder in magnetic coating. Moreover, when using a ferromagnetic metal powder as ferromagnetic powder used for a magnetic layer, ferromagnetic metals (Fe, Co, nickel, etc.) or the ferromagnetic alloy of those may be included 80% of the weight or more preferably 75% of the weight or more.

[0028] The coercive force  $H_c$  of this ferromagnetic powder is 500–2200 Oe still preferably 300 to 2500 Oe. If too small [ if  $H_c$  is too large, it will tend to become difficult to record a signal with a usual head, and ], the regeneration output of short wavelength record stops [ fully ] being obtained and is not desirable. moreover, saturation magnetization  $\sigma_s$  50–180 emu/g it is — desirable — 60–150 emu/g it is .  $\sigma_s$  A regeneration output will become easy to decline if too small.

[0029] 50 under magnetic layer composition – 95wt% of the content of the ferromagnetic powder in a magnetic layer is desirable, and it is 75 – 90wt% more preferably. When there are too many contents of ferromagnetic powder, there is an inclination that enhancement of the surface smooth nature by the calendering becomes difficult, and if too small, a regeneration output will tend to decline.

[0030] The best layer magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention contains a binder. As a binder to use, the thermoplastics usually used, thermosetting resin, a reaction type resin, electron-beam-irradiation hardening type resins, or such mixture may be any.

[0031] As the aforementioned thermoplastics, for example A vinyl chloride-acrylic-ester system copolymer, A vinyl chloride-vinyl acetate system copolymer, a vinyl chloride-vinylidene-chloride system copolymer, A vinyl chloride-acrylonitrile system copolymer, an acrylic-ester-acrylonitrile system copolymer, An acrylic-ester-vinylidene-chloride system copolymer, a methacrylic-ester-vinylidene-chloride system copolymer, A methacrylic-ester-ethylene system copolymer, a polyvinyl-fluoride-vinylidene-chloride-acrylonitrile system copolymer, An acrylonitrile-butadiene system copolymer, polyamide resin, a polyvinyl butyral, a cellulosic (a cellulose acetate butylate and cellulose die acetate —) Styrene butadiene system copolymers, such as a cellulose triacetate, cellulose propionate, and a nitrocellulose, a polyester resin-\*\*\*\*\* vinyl ether acrylic-ester system copolymer, amino resin, the thermoplastics of a synthetic-rubber system, etc. can be raised. These may be used by kind independent and may be used combining two or more sorts.

[0032] Among these, as what is used preferably, a vinyl chloride system resin and a polyurethane resin are combined. As a vinyl chloride system resin, what contains sulfur (S) as a polar group is desirable, and especially a sulfuric-acid machine and/or a sulfonic group are desirable. It is desirable that it is  $Y=Na$  in  $-SO_4 Y$  and  $-SO_3 Y$  although Y may be any of H and alkali metal, and they are especially  $-SO_4 Na$  and  $-SO_3 Na$  as a sulfuric-acid machine and a sulfonic group. The ratio is arbitrary, when both may be contained and both are included, even if these sulfuric-acids machine and a sulfonic group are either.

[0033] Moreover, a polyurethane resin may contain S or P inclusion polar group. As such an S inclusion machine, as  $-SO_3 Y$  (sulfonic group),  $-SO_4 Y$  (sulfuric-acid machine), and a phosphoric-acid inclusion polar group Although one or more sorts of \*\*\*\*\* acid-radical  $=PO_3 Y$ , phosphine acid-radical  $=PO_2 Y$ , and \*\* phosphine acid-radical  $=POY$  (Y is H or alkali metal) are desirable Among these, especially as Y, Na is desirable and, as for especially these polar groups, it is desirable to be contained 0.02 to 3% of the weight 0.01 to 10% of the weight in a molecule as an atom. Even if these exist in the principal chain of a skeleton resin, they may exist during branching.

[0034] Moreover, as the aforementioned thermosetting resin or a reaction type resin, the mixture of phenol resin, an epoxy resin, a polyurethane hardening type



resin, a urea-resin, melamine resin, an alkyd resin, silicone resin, an acrylic reaction resin, the amount polyester resin of macromolecules, and an isocyanate prepolymer, the mixture of a methacrylate copolymer and a diisocyanate prepolymer, a formaldehyde resin, a polyamine resin, etc. are raised, for example. These may be used by kind independent and may be used combining two or more sorts.

[0035] Moreover, in case the above-mentioned binder is used, as a cross linking agent, various polyisocyanate, especially a diisocyanate can be used and one or more sorts of a tolylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, and a methylene diisocyanate are desirable [ it is desirable that the cross linking agent is also contained in a nonmagnetic substratum layer, and ] especially. that in which these cross linking agents have two or more hydroxyl groups, such as a trimethylol propane, — denaturation — it is desirable, and especially the thing to use as an isocyanurate type cross linking agent which the cross linking agent or diisocyanate compound 3 molecule combined the bottom combines with the functional group contained to a binder resin, and constructs a bridge in a resin. As for the content of a cross linking agent, it is desirable to consider as 10 - 30 weight section to the resin 100 weight section. What is necessary is just to heat at 50-70 degrees C in heating oven generally for 12 to 48 hours, in order to harden such thermosetting resin.

[0036] What hardened the electron-beam-irradiation hardening type compound as a binder further again, i.e., the thing using the electron-beam-irradiation hardening type resin, is suitable. As an example of an electron-beam-irradiation hardening type compound, for example A maleic-anhydride type, An urethane (meta) acrylic type, an epoxy (meta) acrylic type, A polyester (meta) acrylic type, a polyether (meta) acrylic type, Unsaturation prepolymer; ether (meta) acrylic types, such as a polyurethane (meta) acrylic type and a polyamide (meta) acrylic type, Polyfunctional monomer, such as an urethane (meta) acrylic type, an epoxy (meta) acrylic type, a phosphoric-ester (meta) acrylic type, an aryl type, and a hydrocarbon type, etc. is raised. These may be used by kind independent and may be used combining two or more sorts.

[0037] the content of the binder in these magnetic layers — usually — the ferromagnetic powder 100 weight section — receiving — 10 - 30 weight section — it is 15 - 25 weight section more preferably. If there are too few contents, the intensity of a magnetic layer will fall, for example, run endurance will tend to fall. if many [ too ], in order that the amount of ferromagnetic powder may decrease on the other hand — electromagnetism — it becomes easy for the transfer characteristic to fall.

[0038] Furthermore in the best layer magnetic layer, it is above-mentioned inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. You may make inorganic nonmagnetic powder, such as alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> generally used as an abrasives, TiO<sub>2</sub>, graphite, CaO and SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, ZnO, MgO, boron nitride, and TiC, etc. contain otherwise. When making such an abrasives live together, the content of these abrasiveness is inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Less than [ 40wt% ] in [ all / that was doubled ] an abrasives is desirable. Moreover, in a magnetic layer, you may add lubricant, such as dispersants, such as a surfactant, a higher fatty acid, fatty acid ester, and a silicone oil, and the various additives with which others are usually used if needed.

[0039] The thickness of the best layer magnetic layer is 0.2-0.5 micrometers. You may be 0.3-0.5 micrometers preferably. a magnetic layer — 0.2 micrometers the thickness of the following — the front-face nature of the best layer magnetic layer — getting worse — electromagnetism — the transfer characteristic will fall. The thickness of a magnetic layer is 0.5 micrometers. Inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contained if it surpasses The amount buried in the best

layer magnetic layer increases, the amount which projects from a coat front face decreases, the head cleaning effect falls in criticality, and practical use is not borne in respect of the blinding when using a wear head and a virgin tape especially. Moreover, a still life will also fall in criticality. Moreover, when record wavelength is short, a self-demagnetization loss becomes large and an over-writing property also gets worse.

[0040] When the lower layer coat of the magnetic-recording medium of this invention is a magnetic layer, the configuration of the magnetic layer of a lower layer is good almost like the configuration of the best layer magnetic layer then. However, although inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contained in the best layer magnetic layer for the enhancement in the head cleaning effect or a still life may be used for a lower layer magnetic layer, it is added in order that the nonmagnetic inorganic powder in a lower layer may mainly raise the intensity of a paint film, and the inorganic nonmagnetic powder used for the general above as an abrasives may be made to contain. Moreover, in order to prevent electrification of a magnetic-recording medium to the lower layer coat which touches a lower layer, especially the best layer magnetic layer, it is desirable to make an antistatic agent like carbon black contain.

[0041] When a lower layer coat contains a non-magnetic layer, it is good also as being the same as that of the aforementioned lower layer magnetic layer composition except having changed to the non-magnetic layer at ferromagnetic powder, and having used nonmagnetic powder. Various inorganic powder can be used for nonmagnetic powder, for example, a needlelike nonmagnetic iron oxide (alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) etc. can be used. However, by using a spherical ultrafine particle iron oxide, it can consider as high dispersibility and the filling factor of the grain in a non-magnetic layer can be enlarged. for this reason, the front-face nature of the non-magnetic layer [ itself ] -- good -- izing -- as a result, the front-face nature of the best layer magnetic layer -- being good -- becoming -- electromagnetism -- the transfer characteristic improves In addition, JP, 63-191315, A and needlelike alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which is indicated by the 63-191318 official report You may use various nonmagnetic powder, such as spherical titanium oxide. Moreover, when a non-magnetic layer touches the best layer magnetic layer, in order to prevent electrification, it is desirable to make an antistatic agent like carbon black contain.

[0042] The binder used for a non-magnetic layer, a solvent, an abrasives, lubricant, etc. may be the same as that of what was used for the lower layer magnetic layer mentioned above.

[0043] although the mode more than two-layer is also included as a coat of a lower layer including a magnetic layer and a non-magnetic layer -- the thickness of a coat -- a grand total -- desirable -- 1.5-2.5 micrometers more -- desirable -- 1.8-2.2 micrometers it is . if a lower layer is too thin -- the influence of the front-face nature of a nonmagnetic base material -- receiving -- being easy -- the result -- the surface roughness of a lower layer -- getting worse -- the upper surface roughness -- getting worse -- being easy -- electromagnetism -- it is in the inclination that the transfer characteristic falls Moreover, since a light transmittance becomes high, it becomes a problem when change of a light transmittance detects a tape edge. Moreover, even if it thickens a lower layer above to some extent, especially a performance does not improve.

[0044] What is necessary is for there to be especially no limit and just to choose it suitably in consideration of the solubility of a binder, a compatibility, etc. as a solvent used at the time of coating manufacture, although coating is produced using the component of such best layer magnetic layer composition, and lower layer magnetic layer composition and lower layer non-magnetic layer composition. For example, a diluent or solvents, such as

dimethyl formamides, such as furans, such as ether, such as alcohols, such as ester, such as aromatic hydrocarbons, such as ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, a methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, toluene, a xylene, and ethylbenzene, an ethyl formate, ethyl acetate, and butyl acetate, a methanol, ethanol, the isopropanal parole, and a butanol, an isopropyl ether, ethyl ether, and a dioxane, a \*\*\*\*\* furan, and a furfural, and a vinyl pyrrolidone, be mentioned What is necessary is just to use these solvents etc. as single solvents or these partially aromatic solvents. Moreover, there is especially no limit in the content of the solvent in coating, the mixed proportion of a solvent, etc., and there is especially no limit also in the technique of mixing these composition components, solvents, etc. that what is necessary is just to determine suitably in consideration of composition, the manufacture technique, or a method of application of coating etc.

[0045] What is necessary is for there to be especially no limit in the quality of the material used as a nonmagnetic base material, to choose from the various flexible quality of the materials and the various rigid quality of the materials according to the purpose, and just to consider as a predetermined configuration and dimensions, such as the shape of a tape, according to various specification, although magnetic coating or coating for non-magnetic layers is applied to a nonmagnetic base material so that it may become the coat of such a configuration. For example, as flexible quality of the material, various resins, such as polyolefines, such as polyester, such as a polyethylene terephthalate (PET) and polyethylenenaphthalate, and polypropylene, a polyamide, a polyimide, and a polycarbonate, are mentioned.

[0046] As a method of application, if it is the technique usually used, you may be what technique and it will not be limited especially. Although all can use the so-called sentiment-on dry method of application which applies one layer on the so-called wet-on-wet method of application which carries out the superposition application of the coat more than two-layer by the damp or wet condition, or a nonmagnetic base material, and applies the upper layer further after drying this coat in case the coat more than two-layer [ containing a magnetic layer ] is applied on a nonmagnetic base material, it applies by the wet-on-wet method of application preferably by the ground of a grade excellent in especially the productivity. In this case, it is desirable that 10% or more of the organic solvent remains in a lower layer at the time of the upper application.

[0047] Moreover, as an application means to use, although you may be which technique, such as the gravure coat method and the reverse-video roll coat method, for example, the technique using the grounds, like operability and a productivity are high to a die nozzle coating machine is desirable.

[0048] In addition, as magnetic head used to the magnetic-recording medium of this invention, although a laminating type, MIG type, or a ring type may be any, the gap section of these heads starts being attached, and an amount is 5-10 micrometers. When it wears out to a grade, it has the outstanding blinding prevention effect.

[0049]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely.

[0050] Example 1 [coating composition for the best layer magnetic layers]  
 Ferromagnetic powder (Co-FeOx:1.33 <=x<=1.50:BET 50m<sup>2</sup>/g) 100 weight section Vinyl chloride system copolymer (MR110 : Nippon Zeon Co., Ltd. make) 10 weight section Polyurethane system resin (N-2304:Japan polyurethane company make) 10 weight section Inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (abrasives) It is shown in Table 1. Fatty acid 0.5 weight section Fatty acid ester 0.5 weight section Methyl ethyl ketone 350 weight section [0051] The above-mentioned constituent is fed into a ball mill, and carried out stirring variance, after variance, 3 weight

section addition of the poly-isocyanate (coronate L:Japan polyurethane company make) was carried out, it carried out stirring mixture further, and coating for the best layer magnetic layers was prepared. In addition, inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> The modality and inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the content in the inside of particle size and a magnetic layer, and an inorganic substance The content of an inner inorganic substance is shown in Table 1.

[0052]

[Coating for lower layer magnetic layers]

Ferromagnetic powder (Co-FeOx:1.33 <=x<=1.50:BET 35m<sup>2</sup>/g) 100 weight section Vinyl chloride system copolymer (MR110 : Nippon Zeon Co., Ltd. make) 10 weight section Polyurethane system resin (N-2304:Japan polyurethane company make) 10 weight section Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 weight section Carbon black 10 weight section Fatty-acid 0.5 weight section Fatty acid ester 0.5 weight section Methyl-ethyl-ketone 400 weight section [0053] The above-mentioned constituent is fed into a ball mill, and carried out stirring variance, after variance, 3 weight section addition of the poly-isocyanate (coronate L:Japan polyurethane company make) was carried out, it carried out stirring mixture further, and coating for lower layer magnetic layers was prepared.

[0054] It changes to [coating composition for lower layer non-magnetic layers] ferromagnetic powder, and is alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It used, and also it considered as the above-mentioned coating composition for lower layer magnetic layers, and the same composition, and coating for lower layer non-magnetic layers was prepared similarly.

[0055] Using coating for the best layer magnetic layers and coating for lower layer coats (the object for magnetic layers, and for non-magnetic layers) which carried out [above-mentioned] manufacture, two-layer simultaneous painting was carried out on the nonmagnetic base material by the wet-on-wet method of application by the die nozzle coating machine, and the magnetic tape for VHS for 120 minutes of sample numbers 1-11 was created through each process of the disconnection to a calendaring, heat curing, and 1/2 inch width of face. in addition, the paint film thickness after heat curing -- a lower layer coat -- 2.0 micrometers the best layer magnetic layer -- 0.4 micrometers it was .

[0056] the electromagnetism of the magnetic tape sample obtained by the technique shown below -- as transfer characteristic, Y-S/N and C-S/N were measured, the repeat driving test under a [condition \*\*] high-humidity/temperature environment and the blinding examination using the magnetic head of which [condition \*\*] wear was done were performed as evaluation of a blinding, and the still life was evaluated further A result is collectively shown in Table 1.

[0057] < -- electromagnetism -- transfer characteristic >Y-S/N:\*\*\*\*\* Schwartz noise meter UPSF2 and VTR by Victor Co. of Japan, Ltd. BR7000A was used, and 50%, the white signal was recorded, it reproduced, and dB display of the difference with the reference tape (VRT-2) by Victor Co. of Japan, Ltd. was carried out.

[0058] C-S/N: \*\*\*\*\* Schwartz noise meter UPSF2 and VTR by Victor Co. of Japan, Ltd. BR7000A was used, and the chroma signal was recorded, it reproduced, and dB display of the difference with the reference tape (VRT-2) by Victor Co. of Japan, Ltd. was carried out.

[0059] <Blinding evaluation examination> [condition \*\*] The strike was repeated under 60 degrees C and 80% of the high-humidity/temperature environment, and the number of times of a pass at the time of a blinding occurring was shown in order to mainly evaluate the blinding by degradation of the endurance of a magnetic layer. In addition, the judgment of blinding occurrence was based on the time of the recorded regeneration output of a color bar signal declining 30%.

[0060] [condition \*\*] -- the purpose which mainly evaluates the head cleaning

effect -- being attached -- taking out -- an amount -- 10 micrometers up to -- the worn head -- Matsushita VTR NV-FS800 was equipped, two or more color bar signals were first recorded for every volume using the sample tape which is not run [ which was obtained ] after a manufacture, the run which reproduces this was performed continuously, and it expressed with the number of turns of a tape until a blinding occurs. In addition, the judgment of blinding occurrence presupposed that it is the same as that of [condition \*\*].

[0061] <Still life evaluation examination> Time until an output declines 70% in the state of a still under a -10-degree C environment as compared with the first stage was shown.

[0062]

[Table 1]

表 1

試料番号	無機物含有Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			t/d	最上層磁性層 研磨材含有量	下層塗膜層 種類	電磁変換特性		目詰まり評価		スチルライフ評価 (-10℃)
	粒径 (μm)	含有元素 種類	無機物 含有量 (wt %)				Y-S/N (dB)	C-S/N (dB)	条件① パス回数	条件② 目詰まり発生 に至る巻数	
1	0.11	Si	0.12	3.6	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
2	0.22	Si	0.12	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
3	0.22	Si	0.12	1.8	0.5	磁性層	+3.2	+3.2	200以上	17	120以上
4	0.22	Si	0.12	1.8	15.0	磁性層	+2.8	+2.8	200以上	20以上	120以上
5	0.28	Si	0.12	1.4	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
6	0.22	Fe	0.5	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
7	0.22	Si+Fe	0.5+0.5	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
8	0.22	Ti	1.0	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
9	0.22	Si	0.12	1.8	7	非磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
10 (比較) *	0.07	Si	0.12	5.7	7	磁性層	+3.2	+3.3	120	7	60
11 (比較) *	0.35	Si	0.12	1.1	7	磁性層	+1.8	+1.8	200以上	20以上	120以上
21 (比較)	0.22	* ----	----	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	55	5	55
22 (比較)	0.22	* ----	----	1.8	7	非磁性層	+3.0	+3.0	65	5	55

\*) 本発明範囲を外れる条件

[0063] Inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> used for the example of comparison 1 best layer magnetic layer Changed and unsettled alpha-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (the conventional article) was used, and also the magnetic tape for VHS of sample numbers 21 and 22 was created like the example 1.

[0064] the obtained magnetic tape sample -- an example 1 -- the same -- carrying out -- electromagnetism -- the transfer characteristic, the blinding evaluation examination, and the still life evaluation examination were performed A result is collectively shown in Table 1.

[0065] It considered as the thickness which shows the thickness of the coat of the example 2 best layer magnetic layer and a lower layer magnetic layer in Table 2, and others created the magnetic tape for VHS of sample numbers 31-36 as the same coating composition as the sample number 2 shown in Table 1.

[0066] the obtained magnetic tape sample -- an example 1 -- the same -- carrying out -- electromagnetism -- the transfer characteristic, the blinding evaluation examination, and the still life evaluation examination were performed A result is collectively shown in Table 2. in addition, electromagnetism -- the transfer characteristic was the same as that of the sample number 2 of an example 1

[0067]

[Table 2]

表 2

試料番号	最上層磁性層 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	t/d	下層塗膜層 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	目詰まり評価		スチルライフ評価 ( $-10^\circ\text{C}$ ) (分)
				条件① パス回数	条件② 目詰まり発生 に至る巻数	
31 (比較)	1.5	5.8	2.0	150	9	110
32 (比較)	0.8	3.6	2.0	170	10	110
33 (比較)	0.6	2.7	2.0	180	12	110
34	0.5	2.3	2.0	200以上	20以上	120以上
35	0.4	1.8	2.0	200以上	20以上	120以上
36	0.3	1.4	2.0	200以上	20以上	120以上
41 (比較)	2.4	10.9	—	150	9	100

[0068] It is 2.4 micrometers about the thickness of the example of comparison 2 best layer magnetic layer. It carried out, and presupposed that it is the same as that of the best layer magnetic layer of the sample number 2 which shows composition of magnetic coating in Table 1, only the best layer magnetic layer was considered as the configuration of a monolayer on the nonmagnetic base material, and others created the magnetic tape for VHS of a sample number 41 like the example 1.

[0069] the obtained magnetic tape sample — an example 1 — the same — carrying out — electromagnetism — the transfer characteristic, the blinding evaluation examination, and the still life evaluation examination were performed A result is collectively shown in Table 2. in addition, electromagnetism — Y-S/N was [ +3.0dB and C-S/N of transfer characteristic ] +3.0dB

[0070] Inorganic substance inclusion aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> used for the example of comparison 3 best layer magnetic layer It changes and is alpha-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the oxide of Si, Fe, and Ti. The abrasives which covered the front face was used, and also the magnetic tape for VHS of sample numbers 51-53 was created like the example 1.

[0071] the obtained magnetic tape sample — an example 1 — the same — carrying out — electromagnetism — the transfer characteristic, the blinding evaluation examination, and the still life evaluation examination were performed A result is collectively shown in Table 3.

[0072]

[Table 3]

表 3

試料番号	無機物含有Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		最上層磁性層 研磨材含有量 (wt%)	下層塗膜層 種 類	電磁変換特性		目詰まり評価		スチルライフ評価 (-10℃) (分)	
	粒径 (μm)	含有元素 種類 無機物 含有量 (wt %)			Y-S/N (dB)	C-S/N (dB)	条 件 ① パス回数	条 件 ② 目詰まり発生 に至る巻数		
5 1 (比較)	0.22	* Fe被覆型	0.5	7	磁性層	+3.0	+3.0	95	6	75
5 2 (比較)	0.22	* S i被覆型	0.12	7	磁性層	+3.0	+3.0	95	6	74
5 3 (比較)	0.22	* T i被覆型	1.0	7	磁性層	+3.0	+3.0	95	6	75

\*)本発明範囲を外れる条件

[0073] the magnetic-recording medium which used the abrasives of this invention

for the best layer magnetic layer as shown in Table 1, 2, and 3 — electromagnetism — it turns out that the result of the transfer characteristic, a blinding evaluation examination, and a still life examination is excellent, and the head cleaning effect of a blinding evaluation examination [condition \*\*] is especially excellent. It turns out that the thing using the conventional abrasives or the covered type abrasives is inferior in a blinding and a still life, and what thickened the thickness of the best layer magnetic layer further, and was considered as the monolayer configuration is inferior in the head cleaning effect, and the blinding by endurance degradation and still life of a magnetic layer are inferior.

[0074]

[Effect of the Invention] According to this invention, it can have the outstanding head cleaning effect and the good magnetic-recording medium of the outstanding endurance and the outstanding still life can be offered.

---

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07182650 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 07 . 95**

(51) Int. Cl.

**G11B 5/708**  
**C09D 5/23**

(21) Application number: **05346248**

(22) Date of filing: **22 . 12 . 93**

(71) Applicant: **TDK CORP**

(72) Inventor: **FUKUSHIMA KIYOTO**  
**IJIMA SADAFUMI**  
**TSUNODA MOTOYUKI**

(54) **MAGNETIC RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic recording medium which has a superior cleaning effect to clean a head, a superior durability and a favorable still life.

CONSTITUTION: At least two coating layers are formed on

one surface of a non-magnetic supporting body. The uppermost of the coating layers is a magnetic layer. The uppermost magnetic layer is the magnetic recording medium having the thickness of not larger than 0.2-0.5 $\mu$ m, which includes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles containing an inorganic substance of an average particle size of 0.1-0.3 $\mu$ m.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-182650

(43) 公開日 平成7年(1995)7月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 5/708				
C 0 9 D 5/23	P Q V			

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-346248

(22) 出願日 平成5年(1993)12月22日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 福島 清人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 飯島 定史

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 角田 元幸

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 すぐれたヘッドクリーニング効果をもち、すぐれた耐久性とスチルライフの良好な磁気記録媒体を提供する。

【構成】 非磁性支持体の一方の面上に少なくとも2層の塗膜層を有し、塗膜層の最上層が磁性層であり、この最上層磁性層が0.2~0.5  $\mu$ m以下の厚さをもつ磁気記録媒体で、この最上層磁性層には平均粒径が0.1~0.3  $\mu$ mの無機物を含有するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒子を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも2層の塗膜層を有し、塗膜層の最上層が0.2～0.5 $\mu\text{m}$ の厚さをもつ磁性層であり、この最上層の磁性層が、平均粒径が0.1～0.3 $\mu\text{m}$ の無機物を含有する $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒子を含む磁性層である磁気記録媒体。

【請求項2】 前記最上層磁性層の厚さ $t$ と前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒子の平均粒径 $d$ とが、 $t/d=1\sim4$ である請求項1の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記無機物を含有する $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒子の含有量が、前記最上層の0.4～16wt%である請求項1または2の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒子に含有される無機物が、 $\text{Si}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Mg}$ および $\text{Mn}$ のうちの1種以上である請求項1～3のいずれかの磁気記録媒体。

【請求項5】 前記無機物が、それぞれ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MgO}$ および $\text{MnO}$ に換算したとき、総計で前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒子の0.05～5.0wt%含有される請求項4の磁気記録媒体。

【請求項6】 前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒子が、アルミニウム化合物と無機化合物との混合物を焼成して得られ、前記無機物が粒子内部に含有されている請求項1～5のいずれかの磁気記録媒体。

【請求項7】 前記塗膜層が、ウェット・オン・ウェット塗布方式により形成された請求項1～6のいずれかの磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、2層以上の塗膜層を有する磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】オーディオ、ビデオ、フロッピーディスク、コンピュータ用テープ等の磁気記録媒体では、磁気ヘッドとの摺接による磁性層の損傷を防止するために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 等の非磁性無機材料粉末を添加することが一般に行われている。しかし添加する無機材料粒子の種類、粒子サイズ、添加量を適切に選ばないと、磁気ヘッドを損傷したり、磁気ヘッドの磨耗量を増大したり、磁気記録媒体の電磁変換特性を劣化させたりする。

【0003】このため、上記のような高硬度の非磁性無機材料粉末を選択し、これを単独または組み合わせて添加して磁性層の補強を行なっている。しかし、近年ビデオテープやデジタル機器用テープ等の磁気記録媒体の要求性能の向上にともない、微粒子磁性粉の採用、高分散性結合剤の採用等により磁気記録媒体の表面の平滑化が進み、磁性層の耐久性、摩擦の安定性、ヘッド付着性

等が劣化する傾向が強くなってきた。このため、より一層塗膜の耐久性を強化し、ヘッドクリーニング効果を向上させることが望まれている。

【0004】従来、一般に使用されてきた非磁性無機材料粉末をこのような高性能の磁気記録媒体に使用すると、電磁変換特性が悪化したり、補強効果が不十分なため、耐久走行で磁性層にダメージが発生したり、ヘッドクリーニング効果が不足するため、ヘッド付着が増加し、出力が低下する等の問題が生じる。

10 【0005】特公平4-59690号公報には、脂肪族化合物で粒子表面を被覆した非磁性粉末を用いることで、磁性層中での非磁性粉末の分散性が向上し、磁性層の平滑性を劣化させることなく耐磨耗性を改善させることが開示されている。しかし磁気記録媒体に対する要求性能が向上しているため、耐久性や磁気ヘッドのクリーニング効果等の点で十分とは言えない。

【0006】このため、本出願人は、特開平4-248119号公報において、無機物を含有した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を磁性層に分散させた磁気記録媒体を提案している。この提案によれば、無機物を含有した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いることで、これまでの非磁性無機材料粉末と比較してヘッドクリーニング効果が向上してヘッド付着が少なく、さらに磁性層の耐久性が向上し、スチルライフが向上した磁気記録媒体とすることができる。この際、この公報の実施例では3 $\mu\text{m}$ の単層の磁性層を有するテープを用いている。

【0007】しかし、この媒体でもヘッド目詰まりやスチルライフの点で未だ不十分である。特に、使用したヘッドで製造後未走行のいわゆるバージンテープ或使用回数

30 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、すぐれたヘッドクリーニング効果をもち、ヘッド目詰まりが減少し、未走行や使用回数の少ない状態で磨耗したヘッドで記録再生しても目詰まりの発生が少なく、すぐれた耐久性をもち、スチルライフの良好な磁気記録媒体を提供することである。

40 【0009】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(7)の本発明により達成される。

(1) 非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも2層の塗膜層を有し、塗膜層の最上層が0.2～0.5 $\mu\text{m}$ の厚さをもつ磁性層であり、この最上層の磁性層が、平均粒径が0.1～0.3 $\mu\text{m}$ の無機物を含有する $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒子を含む磁性層である磁気記録媒体。

(2) 前記最上層磁性層の厚さ $t$ と前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒子の平均粒径 $d$ とが、 $t/d=1\sim4$ である上記(1)

の磁気記録媒体。

(3) 前記無機物を含有する $Al_2O_3$ の粒子の含有量が、前記最上層の0.4~18wt%である上記(1)または(2)の磁気記録媒体。

(4) 前記 $Al_2O_3$ の粒子に含有される無機物が、Si、Fe、Ti、W、MgおよびMnのうちの1種以上である上記(1)~(3)のいずれかの磁気記録媒体。

(5) 前記無機物が、それぞれ $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $WO_3$ 、 $MgO$ および $MnO$ に換算したとき、総計で前記 $Al_2O_3$ の粒子の0.05~5.0wt%含有される上記(4)の磁気記録媒体。

(6) 前記 $Al_2O_3$ の粒子が、アルミニウム化合物と無機化合物との混合物を焼成して得られ、前記無機物が粒子内部に含有されている上記(1)~(5)のいずれかの磁気記録媒体。

(7) 前記塗膜層が、ウェット・オン・ウェット塗布方式により形成された上記(1)~(6)のいずれかの磁気記録媒体。

【0010】

【作用】本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも2層の塗膜層を有し、塗膜層の最上層が磁性層で、その厚さが、0.2~0.5 $\mu m$ であり、この最上層には平均粒径が0.1~0.3 $\mu m$ の無機物を含有する $Al_2O_3$ 粒子を含む。

【0011】磁気記録媒体表面に研磨材を含有させることで、表面から突出した研磨材の作用により、磁気ヘッドとの摺接時に磁気ヘッドの表面を研磨し、ヘッド目詰まりを防止したり、摺接に対する磁性層の耐久性を向上させたりすることができる。

【0012】本発明で用いる無機物を含有する $Al_2O_3$ の粒子は、無機物と同時に焼成しており、無機物が $Al_2O_3$ と固溶した状態となっていて、さらにこれまで一般に用いられてきた研磨材と比較すると、端部が鋭角な形状となっている。このため、これまで用いられてきた研磨材より格段にすぐれたヘッドクリーニング効果が継続して得られ、さらにこの研磨材を用いた磁性層は磁気ヘッドとの摺接に対する耐久性が著しく向上し、スチルライフが向上する。

【0013】このような非磁性無機粉末は、通常、ヘッドクリーニング効果や摺接に対する磁性層の耐久性を向上させる効果に加え、塗膜層の強度を補強する目的で添加されている。一般に、非磁性無機粉末の平均粒径に対して、含有する塗膜層厚さが十分に厚い場合、非磁性無機粉末は塗膜層中に埋没する量が多く、塗膜強度の補強効果は得られるが、塗膜層表面から突出する量が少なくなり、ヘッドクリーニング効果やスチルライフを向上させる効果は得られにくい。

【0014】本発明の磁気記録媒体は、前記特開平4-248119号公報によるものとは異なり、最上層磁性層の厚さを0.2~0.5 $\mu m$ とする。さらに、この最

上層磁性層に用いる研磨材は平均粒径が0.1~0.3 $\mu m$ の無機物含有 $Al_2O_3$ である。この磁性層厚さと研磨材の平均粒径との関係により、含有率が同じであっても、最上層磁性層の表面から突出する無機物を含有する $Al_2O_3$ の粒子の量が多くなる。このため、本発明で用いる無機物を含有する $Al_2O_3$ の粒子の格段にすぐれたヘッドクリーニング効果が一層顕著に発現し、特に未走行や使用回数の少ない媒体で、磨耗した磁気ヘッドの目詰まりに対して、特段の効果が得られる。このような効果は、含有する最上層の塗膜層の厚さと研磨材の平均粒径とが、本発明の範囲にあるときのみ特に顕著に発現する。

【0015】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0016】本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも2層の塗膜層を有し、この塗膜層の最上層が0.2~0.5 $\mu m$ 以下の厚さをもつ磁性層であり、さらにこの最上層に平均粒径が0.1~0.3 $\mu m$ の無機物を含有する $Al_2O_3$ の粒子(以下無機物含有 $Al_2O_3$ と記載する)を含む。塗膜層のうち、最上層の磁性層を除く下層は、磁性層または非磁性層である。下層の磁性層または非磁性層は、1層または2層以上の構成をもつ。下層の塗膜層は、すべて磁性層であっても、磁性層と非磁性層とから構成されていても、あるいは非磁性層であってもよいが、非磁性層を設ける場合は、通常最下層だけを非磁性層とする。なお、本発明の磁気記録媒体は、このような塗膜層構成に加えて、非磁性支持体と下層磁性層あるいは非磁性層との接着性を向上させる目的で、下塗り層を設けたり、磁性層を塗布した非磁性支持体の他方の面上に、必要に応じてバックコート層を設けてもよい。

【0017】最上層磁性層に用いる無機物含有 $Al_2O_3$ の平均粒径としては、通常0.1~0.3 $\mu m$ 、好ましくは0.20~0.30 $\mu m$ である。このような平均粒径とすることで、最上層磁性層の表面に突出して、すぐれたヘッドクリーニング効果とスチルライフを向上させる効果とが得られる。平均粒径が0.1 $\mu m$ 未満となると、磁性層の補強効果が低下し、磁性層表面への突出の程度も低くなり、ヘッドクリーニング効果が臨界的に低下し、特に磨耗ヘッドとバージンテープとを用いたときの目詰まりの点で実用に耐えない。また、スチルライフも臨界的に劣化してしまう。また0.3 $\mu m$ をこえると、最上層磁性層の表面性が悪化し、電磁変換特性が低下してしまう。平均粒径は、通常、透過型電子顕微鏡により測定する。

【0018】さらに、本発明の磁気記録媒体の最上層磁性層の厚さ $t$ と無機物含有 $Al_2O_3$ の平均粒径 $d$ とが、 $t/d=1\sim4$ であることが好ましく、より好ましくは $t/d=1.2\sim3.8$ である。 $t/d$ をこの範囲

とすることで、本発明の磁気記録媒体の格段にすぐれたヘッドクリーニング効果が顕著に得られ、さらにスチルライフが著しく向上する。 $t/d$ が小さすぎると最上層の表面性が悪化しやすくなるため、電磁変換特性が低下する傾向があり、一方、大きすぎると、最上層磁性層表面の無機物含有 $Al_2O_3$ の突出の程度が低くなるため、ヘッドクリーニング効果が低下しやすくなり、スチルライフも劣化しやすくなる。

【0019】無機物含有 $Al_2O_3$ の最上層磁性層中での含有量は、好ましくは0.4～16wt%、より好ましくは3～12wt%である。含有量が少なすぎると、磁性層の補強効果が十分得られにくくなり、また磁性層表面への突出の程度も低くなるため、ヘッドクリーニング効果が得られにくくなり、スチルライフも劣化してくる。多すぎると、最上層磁性層の表面性が悪化しやすく、電磁変換特性が低下する傾向がある。

【0020】無機物含有 $Al_2O_3$ が含有する無機物としては、好ましくはSi、Fe、Ti、W、MgおよびMn等の元素を含む酸化物である。なお、無機物として特に好ましい元素は、これらのうち、Si、FeおよびTiである。

【0021】無機物含有 $Al_2O_3$ が含有する無機物の含有量としては、無機物をそれぞれ $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $WO_3$ 、 $MgO$ および $MnO$ に換算したとき、総計で好ましくは0.05～5.0wt%、より好ましくは0.08～2.0wt%である。このような無機物をこのような含有量で、例えば、後述する方法で含有させることで、より一層すぐれたヘッドクリーニング効果やスチルライフを向上させる効果をもつ研磨材が得られる。無機物含有 $Al_2O_3$ 中の無機物の含有量が多すぎると、理由は明らかではないが、分散性が低下してくるため、電磁変換特性が低下しやすくなる。一方、少なすぎるとヘッドクリーニング効果等が低下し、スチルライフ、目詰まり等の効果が低下しやすくなる。

【0022】無機物は、無機物含有 $Al_2O_3$ 粒子表面に偏在していてもよいが、粒子中に均質に存在することが好ましい。なお、無機物は、酸化物の状態で $Al_2O_3$ に固溶しているかあるいは $Al_2O_3$ 結晶内に分散析出して存在する。

【0023】無機物含有 $Al_2O_3$ の製造方法はどのようなであってもよいが、好ましくは、アルミニウム化合物と無機化合物との混合物を焼成して製造する。例えば、アルミニウムハロゲン化物、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム化合物を含む溶液に、焼成後酸化物となる成分を均一に混合した後、中和法、再結晶法、炭酸水素アンモニウム等により炭酸塩として析出させる方法等によりアルミニウム化合物を得、これを焼成する方法。あるいは、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウムイソプロポキサイド、アルミニウムブトキサイド等のアルミニウムアル

コキサイド、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム等のアルキルアルミニウム、アルミニウムカルボン酸塩およびアルミニウムジカルボン酸塩等の有機アルミニウム化合物を含む溶液に、焼成後酸化物となる成分を均一に混合した後、加水分解によりアルミニウム化合物を得た後、これを焼成する方法等がある。なお、焼成により酸化物となる無機物とは、例えば前記例示した好ましい無機物元素の水酸化物、硫酸塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物等が挙げられる。また、焼成条件は、1000～1400℃程度の温度で、1～4時間程度とすればよい。

【0024】なお、このように製造した無機物含有 $Al_2O_3$ にかえて、 $Al_2O_3$ の表面を例えば前記無機物を用いて処理して前記無機物で被覆した無機物被覆型の研磨材や、このような処理を行わない通常の $Al_2O_3$ を用いても、記録信号の高密度化や短波長化にともなって、一層微細化した強磁性粉末や、高分散性の結合剤を使用した場合、目詰まりの改善やスチルライフの向上効果は得られない。

【0025】最上層磁性層に用いる強磁性粉末には特に制限はなく、例えば強磁性金属粉末やコバルト被着強磁性酸化鉄粉末、強磁性二酸化クロム微粉末、バリウムフェライト等の各種酸化物磁性粉末等が挙げられる。

【0026】強磁性粉末の形状は、針状、紡錘状、粒状、板状等通常用いられている形状であれば限定しないが、粒状、板状等の形状より、例えば針状あるいは紡錘状であれば、磁場配向処理の効果がより高く期待出来ること、磁性層自体の長手方向の強度が高まることなどから、好ましくは針状あるいは紡錘状である。

【0027】強磁性粉末の平均長径は0.05～0.6μm、平均軸比2～20のものが好ましいが、さらに好ましくは、平均長径0.08～0.4μm、平均軸比4～15のものである。平均長径が大きすぎるとテープのバルクノイズが大きくなり、一方、小さすぎると磁気塗料中で磁性粉どうしの凝集が起こりやすい。また、磁性層に用いる強磁性粉末として強磁性金属粉末を用いる場合、強磁性の金属(Fe、Co、Ni等)あるいはその合金を75重量%以上、好ましくは80重量%以上含んでいてもよい。

【0028】この強磁性粉末の保磁力 $H_c$ は、300～2500Oe、さらに好ましくは500～2200Oeである。 $H_c$ が大きすぎると通常のヘッドで信号を記録することが困難になりやすく、小さすぎると短波長記録の再生出力が十分に得られなくなり好ましくない。また、飽和磁化 $\sigma_s$ は、50～180emu/gで、好ましくは60～150emu/gである。 $\sigma_s$ が小さすぎると再生出力が低下しやすくなる。

【0029】磁性層中の強磁性粉末の含有量は、磁性層組成中の50～95wt%が好ましく、より好ましくは75～90wt%である。強磁性粉末の含有量が多すぎると

カレンダー加工による表面平滑性の改良が困難になる傾向があり、小さすぎると再生出力が低下しやすい。

【0030】本発明の磁気記録媒体の最上層磁性層は結合剤を含有する。用いる結合剤としては、通常用いられている熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂、電子線照射硬化型樹脂もしくはこれらの混合物等いずれであってもよい。

【0031】前記熱可塑性樹脂としては、例えば塩化ビニル-アクリル酸エステル系共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン系共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル系共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル系共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン系共重合体、メタクリル酸エステル-塩化ビニリデン系共重合体、メタクリル酸エステル-エチレン系共重合体、ポリ弗化ビニル-塩化ビニリデン-アクリロニトリル系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラル、セルロース誘導体（セルロースアセテートブチレート、セルロースダイアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース等）、スチレンブタジエン系共重合体、ポリエステル樹脂-クロロビニルエーテルアクリル酸エステル系共重合体、アミノ樹脂および合成ゴム系の熱可塑性樹脂などをあげることができる。これらは一種単独で使用してもよく、また、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0032】これらのうちで、好ましく用いられるものとしては、塩化ビニル系樹脂とポリウレタン樹脂とを組み合わせたものである。塩化ビニル系樹脂としてはイオウ（S）を極性基として含有するものが好ましく、特に硫酸基および／またはスルホン酸基が好ましい。硫酸基およびスルホン酸基としては、 $-SO_3Y$ 、 $-SO_3Na$ において、YがH、アルカリ金属のいずれであってもよいが、Y=Naで、 $-SO_3Na$ 、 $-SO_3Na$ であることが特に好ましい。これら硫酸基、スルホン酸基はいずれか一方であっても、両者を含有するものであってもよく、両者を含むときにはその比は任意である。

【0033】また、ポリウレタン樹脂は、SまたはP含有極性基を含有してもよい。このようなS含有基としては $-SO_3Y$ （スルホン酸基）、 $-SO_3Y$ （硫酸基）、リン酸含有極性基としては、ホスホン酸基 $=PO_3Y$ 、ホスフィン酸基 $=PO_2Y$ 、亜ホスフィン酸基 $=PO_2Y$ （YはHまたはアルカリ金属）の1種以上が好ましいが、このうちYとしては特にNaが好ましく、これらの極性基は、原子として分子中に0.01~10重量%、特に0.02~3重量%含まれていることが好ましい。これらは骨格樹脂の主鎖中に存在しても、分岐中に存在してもよい。

【0034】また、前記熱硬化性樹脂または反応型樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポ

リウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、アクリル系反応樹脂、高分子量ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーとの混合物、メタクリル酸塩共重合体とジイソシアネートプレポリマーとの混合物、尿素ホルムアルデヒド樹脂およびポリアミン樹脂等があげられる。これらは一種単独で使用してもよく、また、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0035】また、上記の結合剤を用いる際、非磁性下地層には架橋剤も含まれていることが好ましく、架橋剤としては、各種ポリイソシアネート、特にジイソシアネートを用いることができ、特に、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネートの1種以上が好ましい。これらの架橋剤は、トリメチロールプロパン等の水酸基を複数有するものに変性した架橋剤またはジイソシアネート化合物3分子が結合したイソシアヌレート型の架橋剤として用いることが特に好ましく、結合剤樹脂に含有される官能基等と結合して樹脂を架橋する。架橋剤の含有量は樹脂100重量部に対し、10~30重量部とすることが好ましい。このような、熱硬化性樹脂を硬化するには、一般に加熱オーブン中で50~70℃にて12~48時間加熱すればよい。

【0036】さらにまた結合剤としては、電子線照射硬化型化合物を硬化したもの、すなわち電子線照射硬化型樹脂を用いたものも好適である。電子線照射硬化化合物の具体例としては、例えば無水マレイン酸タイプ、ウレタン（メタ）アクリルタイプ、エポキシ（メタ）アクリルタイプ、ポリエステル（メタ）アクリルタイプ、ポリエーテル（メタ）アクリルタイプ、ポリウレタン（メタ）アクリルタイプ、ポリアミド（メタ）アクリルタイプ等の不飽和プレポリマー；エーテル（メタ）アクリルタイプ、ウレタン（メタ）アクリルタイプ、エポキシ（メタ）アクリルタイプ、リン酸エステル（メタ）アクリルタイプ、アリールタイプおよびハイドロカーボンタイプ等の多官能モノマー等があげられる。これらは一種単独で使用してもよく、また二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0037】これら磁性層中の結合剤の含有量は、通常、強磁性粉末100重量部に対して10~30重量部、より好ましくは15~25重量部である。含有量が少なすぎると磁性層の強度が低下して例えば走行耐久性が低下しやすい。一方多すぎると強磁性粉末量が減少するため電磁変換特性が低下しやすくなる。

【0038】さらに最上層磁性層中には、上記無機物含有Al、O<sub>2</sub>、のほかに、一般に研磨材として用いられている $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、グラファイト、CaO、 $SiO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaSO_4$ 、 $ZnO$ 、 $MgO$ 、窒化ホウ素、 $TiC$ 等の無機非磁性粉末等を含有させてもよい。このような研磨材を

共存させる場合は、これらの研磨材の含有量は、無機物含有A1、O<sub>2</sub>を合わせた全研磨材中の40wt%以下が好ましい。また、磁性層中には、必要に応じ、界面活性剤等の分散剤、高級脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、その他の通常用いられる各種添加物を添加してもよい。

【0039】最上層磁性層の厚さは、0.2~0.5μm、好ましくは0.3~0.5μmとする。磁性層が0.2μm未満の厚さでは、最上層磁性層の表面性が悪化し、電磁変換特性が低下してしまう。磁性層の厚さが0.5μmをこえると、含有する無機物含有A1、O<sub>2</sub>が最上層磁性層に埋没する量が多くなり、塗膜層表面から突出する量が少なくなって、ヘッドクリーニング効果が臨界的に低下し、特に磨耗ヘッドとバージンテープとを用いたときの目詰まりの点で実用に耐えない。またスチルライフも臨界的に低下してしまう。また、記録波長が短い場合、自己減磁損失が大きくなり、オーバーライト特性も悪化する。

【0040】本発明の磁気記録媒体の下層塗膜層が磁性層である場合、下層の磁性層の構成は最上層磁性層の構成とほぼ同様とすればよい。ただし、ヘッドクリーニング効果やスチルライフの向上のために最上層磁性層に含有する無機物含有A1、O<sub>2</sub>は、下層磁性層に用いてもよいが、下層中の非磁性無機粉末は主として塗膜の強度を向上させるために添加されるもので、前記一般に研磨材として用いられている無機非磁性粉末等を含有させてもよい。また、下層、特に最上層磁性層と接する下層塗膜層には磁気記録媒体の帯電を防止するために、カーボンブラックのような帯電防止剤を含有させることが好ましい。

【0041】下層塗膜層が非磁性層を含む場合、非磁性層には強磁性粉末にかえて非磁性粉末を用いた以外は、前記下層磁性層組成と同様としてもよい。非磁性粉末には各種無機粉末を用いることができ、例えば針状の非磁性酸化鉄(α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などを用いることができる。ただし、球状の超微粒子酸化鉄を用いることにより高分散性とすることができ、非磁性層における粒子の充填率を大きくすることができる。このため、非磁性層自体の表面性が良化し、ひいては最上層磁性層の表面性が良好となり、電磁変換特性が向上する。この他、特開昭63-191315号、同63-191318号公報に開示されるような針状のα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や、球状の酸化チタン等の各種非磁性粉末を用いてもよい。また、非磁性層が最上層磁性層と接する場合は、帯電を防止するために、カーボンブラックのような帯電防止剤を含有させることが好ましい。

【0042】非磁性層に用いる結合剤、溶剤、研磨材、潤滑剤等は、前述した下層磁性層に用いたものと同様のものであってもよい。

【0043】下層の塗膜層としては、磁性層、非磁性層

を含めて2層以上の態様も含むが、塗膜層の層厚は、総計で好ましくは1.5~2.5μm、より好ましくは1.8~2.2μmである。下層が薄すぎると、非磁性支持体の表面性の影響を受けやすくなり、その結果、下層の表面粗度が悪化して上層の表面粗度も悪化しやすくなり、電磁変換特性が低下する傾向にある。また、光透過率が高くなるので、テープ端を光透過率の変化により検出する場合に問題となる。また、下層をある程度以上厚くしても、性能は特に向上しない。

【0044】このような最上層磁性層組成と下層磁性層組成や下層非磁性層組成との成分を用いて塗料を作製するが、塗料調製時に用いる溶剤としては特に制限はなく、結合剤の溶解性および相溶性等を考慮して適宜選択すればよい。例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、イソプロピルエーテル、エチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、テトヒドロフラン、フルフラール等のフラン類等、ジメチルフォルムアミド、ビニルピロリドン等の希釈剤ないし溶剤が挙げられる。これらの溶剤等を単一溶剤またはこれらの混合溶剤として用いればよい。また、塗料中の溶剤の含有量や溶剤の混合比率等に特に制限はなく、塗料の組成、調製方法あるいは塗布方法等を考慮して適宜決定すればよく、これらの組成成分と溶剤等を混合する方法にも特に制限はない。

【0045】このような構成の塗膜層になるように磁性塗料あるいは非磁性層用塗料を非磁性支持体へ塗布するが、非磁性支持体として用いる材質には特に制限はなく、目的に応じて各種可撓性材質、各種剛性材質から選択し、各種規格に応じてテープ状などの所定形状および寸法とすればよい。例えば、可撓性材質としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネートなどの各種樹脂が挙げられる。

【0046】塗布方法としては、通常用いられている方法であればどのような方法であってもよく、特に限定されない。非磁性支持体上に磁性層を含む2層以上の塗膜層を塗布する際は、2層以上の塗膜層を湿潤状態で重畳塗布するいわゆるウェット・オン・ウェット塗布方法、あるいは非磁性支持体上に1層を塗布し、この塗膜層を乾燥後にさらに上層を塗布するいわゆるウェット・オン・ドライ塗布方法等いずれも用いることができるが、特に生産性がすぐれている等の理由で、好ましくはウェット・オン・ウェット塗布方法により塗布する。この場合、上層塗布時に下層中には有機溶剤の10%以上が残存していることが好ましい。

【0047】また、用いる塗布手段としては、例えばグラビアコート法やリバースロールコート法等いずれの方法であってもよいが、操作性や生産性が高い等の理由からダイノズルコーターを用いる方法が好ましい。

【0048】なお、本発明の磁気記録媒体に対して用いる磁気ヘッドとしては、積層型、MIG型あるいはリング型等いずれであってもよいが、これらヘッドのギャップ

〔最上層磁性層用塗料組成〕

強磁性粉末 ( $\text{Co}-\text{FeO}_x$ : $1.33 \leq x \leq 1.50$ : BET 50 $\text{m}^2/\text{g}$ )	100重量部
塩化ビニル系共重合体 (MR110 : 日本ゼオン社製)	10重量部
ポリウレタン系樹脂 (N-2304 : 日本ポリウレタン社製)	10重量部
無機物含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (研磨材)	表1に示す
脂肪酸	0.5重量部
脂肪酸エステル	0.5重量部
メチルエチルケトン	350重量部

【0051】上記組成物をボールミルに投入して攪拌分散させ、分散後さらにポリイソシアネート (コロネート L : 日本ポリウレタン社製) を3重量部添加して攪拌混合し、最上層磁性層用塗料を調製した。なお、無機物含※

\* ぶ部の付き出し量が5~10 $\mu\text{m}$ 程度まで磨耗したときにすぐれた目詰まり防止効果をもつ。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0050】実施例1

〔下層磁性層用塗料〕

強磁性粉末 ( $\text{Co}-\text{FeO}_x$ : $1.33 \leq x \leq 1.50$ : BET 35 $\text{m}^2/\text{g}$ )	100重量部
塩化ビニル系共重合体 (MR110 : 日本ゼオン社製)	10重量部
ポリウレタン系樹脂 (N-2304 : 日本ポリウレタン社製)	10重量部
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	4重量部
カーボンブラック	10重量部
脂肪酸	0.5重量部
脂肪酸エステル	0.5重量部
メチルエチルケトン	400重量部

【0053】上記組成物をボールミルに投入して攪拌分散させ、分散後さらにポリイソシアネート (コロネート L : 日本ポリウレタン社製) を3重量部添加して攪拌混合し、下層磁性層用塗料を調製した。

【0054】〔下層非磁性層用塗料組成〕強磁性粉末にかえて $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ を用いたほかは上記下層磁性層用塗料組成と同じ組成とし、同様に下層非磁性層用塗料を調製した。

【0055】上記調製した最上層磁性層用塗料と下層塗膜層用 (磁性層用および非磁性層用) 塗料とを用い、ダイノズルコーターによりウェット・オン・ウェット塗布方法で、非磁性支持体上に2層同時塗設し、カレンダー加工、熱硬化、1/2インチ幅への切断の各工程を経て試料番号1~11の120分用のVHS用の磁気テープを作成した。なお、熱硬化後の塗膜層厚は下層塗膜層が2.0 $\mu\text{m}$ 、最上層磁性層が0.4 $\mu\text{m}$ であった。

【0056】下記に示す方法で、得られた磁気テープ試料の電磁変換特性としてY-S/N、C-S/Nを測定し、目詰まりの評価として、〔条件①〕高温高湿環境下での繰り返し走行試験、および〔条件②〕磨耗した磁気ヘッドを用いた目詰まり試験を行ない、さらにスチルライフの評価を行なった。結果を表1にまとめて示す。

【0057】<電磁変換特性>

Y-S/N : ローデンシュワルツ社製ノイズメーター UPSF2と、日本ビクター社製VTR BR7000Aとを用い、50%ホワイト信号を記録、再生し、日本ビクター社製標準テープ (VRT-2) との差をdB表示した。

【0058】C-S/N : ローデンシュワルツ社製ノイズメーター UPSF2と、日本ビクター社製VTR BR7000Aとを用い、クロマ信号を記録、再生し、日本ビクター社製標準テープ (VRT-2) との差をdB表示した。

【0059】<目詰まり評価試験>

〔条件①〕主に磁性層の耐久性の劣化による目詰まりを評価する目的で、60℃、80%の高温高湿環境下で走向を繰り返し、目詰まりが発生した時点のパス回数を示した。なお、目詰まり発生判定は、記録したカラーバー信号の再生出力が30%低下したときを基準とした。

【0060】〔条件②〕主にヘッドクリーニング効果を評価する目的で、付きだし量を10 $\mu\text{m}$ まで磨耗させたヘッドを松下製VTR NV-FS800に装着し、得られた製造後未走行の試料テープを複数巻用い、まず1巻ごとにカラーバー信号を記録し、これを再生する走行

を連続的に行ない、目詰まりが発生するまでのテープの巻数で表わした。なお、目詰まり発生判定は、〔条件①〕と同様とした。

【0061】＜スチルライフ評価試験＞-10℃の環境\*

表 1

\*下でスチル状態で出力が初期と比較して70%低下するまでの時間を示した。

【0062】

【表1】

試料番号	無機物含有Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			t/d	最上層磁性層 研磨材含有量	下層塗膜層 種類	電磁変換特性		目詰まり評価		スチルライフ評価 (-10℃)
	粒径 (μm)	含有元素 種類	無機物 含有量 (wt %)				Y-S/N (dB)	C-S/N (dB)	条件① パス回数	条件② 目詰まり発生 に至る巻数	
1	0.11	Si	0.12	3.6	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
2	0.22	Si	0.12	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
3	0.22	Si	0.12	1.8	0.5	磁性層	+3.2	+3.2	200以上	17	120以上
4	0.22	Si	0.12	1.8	15.0	磁性層	+2.8	+2.8	200以上	20以上	120以上
5	0.28	Si	0.12	1.4	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
6	0.22	Fe	0.5	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
7	0.22	Si+Fe	0.5+0.5	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
8	0.22	Ti	1.0	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
9	0.22	Si	0.12	1.8	7	非磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
10 (比較)*	0.07	Si	0.12	5.7	7	磁性層	+3.2	+3.3	120	7	60
11 (比較)*	0.35	Si	0.12	1.1	7	磁性層	+1.8	+1.8	200以上	20以上	120以上
21 (比較)	0.22	*----	----	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	55	5	55
22 (比較)	0.22	*----	----	1.8	7	非磁性層	+3.0	+3.0	65	5	55

\*)本発明範囲を外れる条件

#### 【0063】比較例1

最上層磁性層に用いた無機物含有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にかえて、未処理のα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（従来品）を用いたほかは、実施例1と同様にして試料番号21、22のVHS用の磁気テープを作成した。

【0064】得られた磁気テープ試料を実施例1と同様にして電磁変換特性、目詰まり評価試験およびスチルライフ評価試験を行なった。結果を表1にまとめて示す。

#### 【0065】実施例2

最上層磁性層および下層磁性層の塗膜層の厚さを表2に※

※示す厚さとし、他は表1に示す試料番号2と同様の塗料組成として試料番号31～36のVHS用の磁気テープを作成した。

【0066】得られた磁気テープ試料を実施例1と同様にして電磁変換特性、目詰まり評価試験およびスチルライフ評価試験を行なった。結果を表2にまとめて示す。なお、電磁変換特性は実施例1の試料番号2と同様であった。

#### 【0067】

【表2】

表 2

試料番号	最上層磁性層 厚さ	t/d	下層塗膜層 厚さ	目詰まり評価		スチルライフ評価 (-10℃)
	(μm)		(μm)	条件① パス回数	条件② 目詰まり発生 に至る巻数	
31 (比較)	1.5	5.8	2.0	150	9	110
32 (比較)	0.8	3.6	2.0	170	10	110
33 (比較)	0.6	2.7	2.0	180	12	110
34	0.5	2.3	2.0	200以上	20以上	120以上
35	0.4	1.8	2.0	200以上	20以上	120以上
36	0.3	1.4	2.0	200以上	20以上	120以上
41 (比較)	2.4	10.9	—	150	9	100

#### 【0068】比較例2

最上層磁性層の厚さを2.4μmとし、磁性塗料の組成

を表1に示す試料番号2の最上層磁性層と同様とし、非磁性支持体上に最上層磁性層のみを単層の構成とし、そ



の他は実施例1と同様にして試料番号41のVHS用の磁気テープを作成した。

【0069】得られた磁気テープ試料を実施例1と同様にして電磁変換特性、目詰まり評価試験およびスチルライフ評価試験を行なった。結果を表2にまとめて示す。なお、電磁変換特性は、Y-S/Nが+3.0dB、C-S/Nが+3.0dBであった。

【0070】比較例3

最上層磁性層に用いた無機物含有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にかえて、\*

表 3

\*Si、FeおよびTiの酸化物によりα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面を被覆した研磨材を用いたほかは、実施例1と同様にして試料番号51～53のVHS用の磁気テープを作成した。

【0071】得られた磁気テープ試料を実施例1と同様にして電磁変換特性、目詰まり評価試験およびスチルライフ評価試験を行なった。結果を表3にまとめて示す。

【0072】

【表3】

試料番号	無機物含有Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		最上層磁性層 研磨材含有量 (wt%)	下層塗膜層 種 類	電磁変換特性		目詰まり評価		スチルライフ評価 (-10℃) (分)	
	粒径 (μm)	含有元素 種類 含有量 (wt %)			Y-S/N (dB)	C-S/N (dB)	条件①	条件②		
							パス回数	目詰まり発生 に至る巻数		
5 1 (比較)	0.22	* Fe被覆型	0.5	7	磁性層	+3.0	+3.0	95	6	75
5 2 (比較)	0.22	* Si被覆型	0.12	7	磁性層	+3.0	+3.0	95	6	74
5 3 (比較)	0.22	* Ti被覆型	1.0	7	磁性層	+3.0	+3.0	95	6	75

\*)本発明範囲を外れる条件

【0073】表1、表2および表3に示すように、本発明の研磨材を最上層磁性層に用いた磁気記録媒体は、電磁変換特性、目詰まり評価試験およびスチルライフ試験の結果がすぐれており、特に目詰まり評価試験〔条件②〕のヘッドクリーニング効果がすぐれていることがわかる。従来の研磨材や被覆型の研磨材を用いたものは目詰まりおよびスチルライフが劣り、さらに最上層磁性層

の層厚を厚くし、単層構成としたものもヘッドクリーニング効果が劣り、また、磁性層の耐久性劣化による目詰まりおよびスチルライフが劣ることがわかる。

【0074】

【発明の効果】本発明によれば、すぐれたヘッドクリーニング効果をもち、すぐれた耐久性とスチルライフの良好な磁気記録媒体を提供することができる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第6部門第4区分  
 【発行日】平成11年(1999)1月22日

【公開番号】特開平7-182650  
 【公開日】平成7年(1995)7月21日  
 【年通号数】公開特許公報7-1827  
 【出願番号】特願平5-346248  
 【国際特許分類第6版】

G11B 5/708  
 C09D 5/23 PQV  
 【FI】  
 G11B 5/708  
 C09D 5/23 PQV

【手続補正書】  
 【提出日】平成9年6月23日  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも2層の塗膜層を有し、  
 塗膜層の最上層が0.2~0.5 $\mu$ mの厚さをもつ磁性層であり、この最上層の磁性層が、平均粒径が0.1~0.3 $\mu$ mの無機物を含有する $Al_2O_3$ の粒子を含み、  
 前記最上層磁性層の厚さtと前記 $Al_2O_3$ の粒子の平均粒径dとが、 $t/d=1\sim4$ であり、  
 前記無機物を含有する $Al_2O_3$ の粒子の含有量が、前記最上層の0.4~16wt%であり、  
 前記 $Al_2O_3$ の粒子に含有される無機物が、Si、Fe、Ti、W、MgおよびMnのうちの1種以上であり、  
 前記無機物が、それぞれ $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $WO_3$ 、MgOおよびMnOに換算したとき、総計で前記 $Al_2O_3$ の粒子の0.05~5.0wt%含有される磁気記録媒体。

【請求項2】 前記 $Al_2O_3$ の粒子が、アルミニウム化合物と無機化合物との混合物を焼成して得られ、前記無機物が粒子内部に含有されている請求項1の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記塗膜層が、ウエット・オン・ウエット塗布方式により形成された請求項1または2の磁気記録媒体。

【手続補正2】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【0009】  
 【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)~(3)の本発明により達成される。  
 (1) 非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも2層の塗膜層を有し、塗膜層の最上層が0.2~0.5 $\mu$ mの厚さをもつ磁性層であり、この最上層の磁性層が、平均粒径が0.1~0.3 $\mu$ mの無機物を含有する $Al_2O_3$ の粒子を含み、前記最上層磁性層の厚さtと前記 $Al_2O_3$ の粒子の平均粒径dとが、 $t/d=1\sim4$ であり、前記無機物を含有する $Al_2O_3$ の粒子の含有量が、前記最上層の0.4~16wt%であり、前記 $Al_2O_3$ の粒子に含有される無機物が、Si、Fe、Ti、W、MgおよびMnのうちの1種以上であり、前記無機物が、それぞれ $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $WO_3$ 、MgOおよびMnOに換算したとき、総計で前記 $Al_2O_3$ の粒子の0.05~5.0wt%含有される磁気記録媒体。  
 (2) 前記 $Al_2O_3$ の粒子が、アルミニウム化合物と無機化合物との混合物を焼成して得られ、前記無機物が粒子内部に含有されている上記(1)の磁気記録媒体。  
 (3) 前記塗膜層が、ウエット・オン・ウエット塗布方式により形成された上記(1)または(2)の磁気記録媒体。  
 【手続補正3】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0018  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【0018】さらに、本発明の磁気記録媒体の最上層磁性層の厚さtと無機物含有 $Al_2O_3$ の平均粒径dとが、 $t/d=1\sim4$ であり、より好ましくは $t/d=$

1. 2〜3. 8である。t/dをこの範囲とすること  
で、本発明の磁気記録媒体の格段にすぐれたヘッドク  
リーニング効果が顕著に得られ、さらにスチルライフが著  
しく向上する。t/dが小さすぎると最上層の表面性が  
悪化しやすくなるため、電磁変換特性が低下する傾向が  
あり、一方、大きすぎると、最上層磁性層表面の無機物  
含有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の突出の程度が低くなっていくため、ヘ  
ッドクリーニング効果が低下しやすくなり、スチルライ  
フも劣化しやすくなる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】無機物含有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の最上層磁性層中  
での含有量は、0.4〜16wt%、より好ましくは3〜  
12wt%である。含有量が少なすぎると、磁性層の補  
強効果が十分得られにくくなり、また磁性層表面への突  
出の程度も低くなるため、ヘッドクリーニング効果が得  
られにくくなり、スチルライフも劣化してくる。多すぎ  
ると、最上層磁性層の表面性が悪化しやすくなり、電磁変換  
特性が低下する傾向がある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】無機物含有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が含有する無機物  
は、Si、Fe、Ti、W、MgおよびMn等の元素を  
含む酸化物である。なお、無機物として特に好ましい元  
素は、これらのうち、Si、FeおよびTiである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】無機物含有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が含有する無機物の  
含有量としては、無機物をそれぞれSiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、  
TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、MgOおよびMnOに換算した  
とき、総計で0.05〜5.0wt%、より好ましくは  
0.08〜2.0wt%である。このような無機物をこ  
のような含有量で、例えば、後述する方法で含有させる  
ことで、より一層すぐれたヘッドクリーニング効果やス  
チルライフを向上させる効果をもつ研磨材が得られる。  
無機物含有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の無機物の含有量が多すぎる  
と、理由は明らかではないが、分散性が低下してくるた  
め、電磁変換特性が低下しやすくなる。一方、少なすぎ  
るとヘッドクリーニング効果等が低下し、スチルライ  
フ、目詰まり等の効果が低下しやすくなる。